

FILE 'MEDLINE' ENTERED AT 14:39:48 ON 30 NOV 2005

FILE 'EMBASE' ENTERED AT 14:39:48 ON 30 NOV 2005
Copyright (c) 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

=> "acrylonitrile (>75 mole%) and >3 mole% sulfoalkylacrylamides"
L1 0 "ACRYLONITRILE (>75 MOLE%) AND >3 MOLE% SULFOALKYLACRYLAMIDES"

=> s thus (1w) acrylonitrile (1w) containing (1w) 4 mole%
L2 1 THUS (1W) ACRYLONITRILE (1W) CONTAINING (1W) 4 MOLE%

=> d ibib abs

L2 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 1975:172439 CAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 82:172439
TITLE: Ion-exchangeable acrylonitrile polymers
INVENTOR(S): Tanaka, Hiroyoshi; Ninakuchi, Hideharu; Fujii, Shigeru
PATENT ASSIGNEE(S): Toray Industries, Inc.
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

| PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------------------------|------|----------|-----------------|------------|
| JP 50000093 | A2 | 19750106 | JP 1973-49521 | 19730428 |
| PRIORITY APPLN. INFO.: | | | JP 1973-49521 | A 19730428 |

AB Acrylonitrile (>75 mole%) and >3 mole% sulfoalkylacrylamides, sulfoalkylmethacrylamides, and(or) their salts were solution-polymerized in Me2SO. Thus, acrylonitrile contg. 4 mole% sulfopropylacrylamide was solution-polymerized for 24 hr at 50° and 23% monomer concentration in Me2SO containing 0.004 mole/kg azobisisobutyronitrile to give 91.3% polymer [55216-59-6] solution (432 P viscosity at 45°), which was extruded at 25° in a 15% aqueous Me2SO solution and stretched 400% in H2O at 100° to give fibers with 20.3 mg/g Fe+3 adsorption, as compared with 19.3 mg/g for Amberlite IR-120B.

=> file reg

| COST IN U.S. DOLLARS | SINCE FILE ENTRY | TOTAL SESSION |
|--|------------------|---------------|
| FULL ESTIMATED COST | 29.65 | 29.86 |
| DISCOUNT AMOUNTS (FOR QUALIFYING ACCOUNTS) | SINCE FILE ENTRY | TOTAL SESSION |
| CA SUBSCRIBER PRICE | -0.73 | -0.73 |

FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 14:42:21 ON 30 NOV 2005
USE IS SUBJECT TO THE TERMS OF YOUR STN CUSTOMER AGREEMENT.
PLEASE SEE "HELP USAGETERMS" FOR DETAILS.
COPYRIGHT (C) 2005 American Chemical Society (ACS)

Property values tagged with IC are from the ZIC/VINITI data file provided by InfoChem.

STRUCTURE FILE UPDATES: 29 NOV 2005 HIGHEST RN 868943-57-1
DICTIONARY FILE UPDATES: 29 NOV 2005 HIGHEST RN 868943-57-1

New CAS Information Use Policies, enter HELP USAGETERMS for details.

TSCA INFORMATION NOW CURRENT THROUGH JULY 14, 2005

Please note that search-term pricing does apply when conducting SmartSELECT searches.

```

*****
*
* The CA roles and document type information have been removed from *
* the IDE default display format and the ED field has been added, *
* effective March 20, 2005. A new display format, IDERL, is now *
* available and contains the CA role and document type information. *
*
*****

```

Structure search iteration limits have been increased. See HELP SLIMITS for details.

REGISTRY includes numerically searchable data for experimental and predicted properties as well as tags indicating availability of experimental property data in the original document. For information on property searching in REGISTRY, refer to:

<http://www.cas.org/ONLINE/UG/regprops.html>

=> e 55216-59-6

```

E1      1      55216-57-4/RN
E2      1      55216-58-5/RN
E3      1 --> 55216-59-6/RN
E4      1      55216-60-9/RN
E5      1      55216-61-0/RN
E6      1      55216-62-1/RN
E7      1      55216-63-2/RN
E8      1      55216-64-3/RN
E9      1      55216-65-4/RN
E10     1      55216-66-5/RN
E11     1      55216-67-6/RN
E12     1      55216-68-7/RN

```

=> e3

```

L3      1 55216-59-6/RN

```

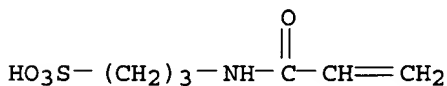
=> d scan

```

L3      1 ANSWERS   REGISTRY   COPYRIGHT 2005 ACS on STN
IN      1-Propanesulfonic acid, 3-[(1-oxo-2-propenyl)amino]-, polymer with
        2-propenenitrile (9CI)
MF      (C6 H11 N O4 S . C3 H3 N)x
CI      PMS

```

CM 1



CM 2



ALL ANSWERS HAVE BEEN SCANNED



特 許 願 (4) 48.4.28
昭和 年 月 日

特 許 庁 長 殿

1. 発 明 の 名 称 イオン交換性アクリロニトリル系重合体の製造法

2. 発 明 者

住 所 愛媛県伊予郡松前町橋井 1451

氏 名 田 中 宏 佳 (外 2 名)

3. 特 許 出 願 人

郵便番号 100-0000

住 所 東京都中央区日本橋區町2丁目2番地

(315) 東 株 式 会 社

名 称 代表取締役 藤 吉 次 英

4. 代 理 人

郵便番号 100-0000

住 所 東京都中央区日本橋區町2丁目2番地

氏 名 東 株 式 会 社 内

(TEL (270) 0111)

(6503) 藤 吉 次 英

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 書 本 1 通
(2) 願 書 副 本 1 通
(3) 委 任 状 書 本 1 通

同時出願の特許願(1)に添付した書類を添付する。

48-049521

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

イオン交換性アクリロニトリル系重合体の製造法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

アクリロニトリル75モル%以上とスルホアルキルアクリルアミド、スルホアルキルメタクリルアミドもしくはそれらの塩3モル%以上をジメチルスルホキシド中で溶液重合することを特徴とするイオン交換性アクリロニトリル系重合体の製造法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明はイオン交換性アクリロニトリル系重合体の製造法に関する。更に詳しくはアクリロニトリル(AN)系重合体の共重合組成およびその重合方法を特定化することによつて得られる好適なカチオン交換性重合体の製造法に関する。

従来イオン交換樹脂、特にカチオン交換樹脂としてはスチレンとジビニルベンゼンを共重合した後スルホン化する方法が知られている。

これに対して本発明者等はAN系重合体を新規

(1)

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-93

④ 公開日 昭50.(1975) 1. 6

② 特願昭 48-49521

② 出願日 昭48.(1973) 4. 28

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6779 45

7009 45

7215 45

7009 45

6561 47

26(3)C171

26(3)C193.11

26(3)A13

26(3)C162.11

42 D24

用途であるカチオン交換体として利用することに着目し鋭意研究の結果、AN系重合体が共重合組成および重合方法の特定化によつて好適なカチオン交換樹脂特にイオン交換速度が著しく優れたものになり得ることを見出したのである。

すなわち、本発明はAN75モル%以上とスルホアルキルアクリルアミド、スルホアルキルメタクリルアミドもしくはそれらの塩3モル%以上をジメチルスルホキシド中で溶液重合することを特徴とするイオン交換性AN系重合体の製造法を提供するものである。

本発明においてAN系重合体に好適なカチオン交換能を付与するためには先ず多数のスルホン基を重合体中に導入する必要がある。

ところでAN系重合体としてスルホン基含有化合物を共重合させることは公知である。

例えばANとアリルスルホン酸ソーダ、メタリルスルホン酸ソーダ等を共重合させることは実験に行なわれてきた。

しかるにかかるスルホン基導入の目的が主とし

(2)

てAN系繊維に対して好適な染色性を付与することにあつたため、その共重合率はたかだか全体の0.4モル%にとどまつた。むしろ0.4モル%を超える多量のスルホン基含有化合物が存在するとかえつて紡糸性の低下、あるいは染めむらの発生等をもたらすのである。

またスルホン基含有化合物を多量に共重合せしめたAN系共重合体は特別な利用方法、すなわち該重合体の少量を通常のAN系重合体に混合紡糸し、AN系重合体の染色性を改良する方法として知られている。

ところがこれまたスルホン基含有化合物としてアリルスルホン酸ソーダ、メタリルスルホン酸ソーダ等が使用されているため、スルホン基含有化合物を多量に含有する重合体自体が低重合度であること、そして該重合体の親水性が強すぎるものとが相俟つて、成形時の凝固浴中へ溶出する等の問題が発生し未だ実用化に至っていない。

本発明者等はかかる先行技術を基礎にした研究において、スルホン基含有化合物としてスルホア

(3)

に対する溶解度が大きいことにもとづくが、この結果は高重合度で、かつ均質な重合体を得られる。

これに反して通常使用されるアリルスルホン酸ソーダ、メタリルスルホン酸ソーダ等ではそれ自体の連鎖移動作用が大きいため、特にこれらの共重合率を高くしたとき、重合度の低い重合体しか得られないこと、またスチレンスルホン酸ソーダ等ではジメチルスルホキシド等の有機溶媒に対する溶解度が小さいため、これが多量に仕込まれた反応系は白濁状態になつて重合性が著しく損なわれ、これらの結果は成形性および所製品としての物理的性質を低下させる。

また本発明においてスルホン基共重合率が4モル%以上では、再生後の水不溶化のため、架橋性モノマーを共重合しておき成形時に架橋を行なわせることが望ましい。

このとき架橋性モノマーとしては、エポキシ基を有するビニル化合物、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジルマレート、グリシジル

(5)

ルキルアクリルアミド、スルホアルキルメタクリルアミドもしくはそれらの塩を使用し、そしてジメチルスルホキシドを溶媒とした溶液重合を行なうとき、カチオン交換体として好適な重合体を得られることを見出したのである。

本発明におけるスルホアルキルアクリルアミド、スルホアルキルメタクリルアミドとしては、スルホエチルアクリルアミド、スルホエチルメタクリルアミド、スルホプロピルアクリルアミド、スルホプロピルメタクリルアミド、スルホブチルアクリルアミドもしくはこれらの塩としてナトリウム、カリウム塩等であるが、安価に合成できる点でスルホプロピルアクリルアミド、スルホプロピルメタクリルアミドもしくはその塩が最も好ましい。

またこれらの共重合率はAN系重合体に十分なイオン交換能を付与する上で3モル%以上、好ましくは4モル%以上が必要である。

かかるスルホン基含有化合物がここに選択される理由は主として該化合物の連鎖移動作用がないこと（少なくとも小さいこと）、および有機溶剤

(4)

フマレート等が用いられるが、安価な点と、共重合性の優れている点ではグリシジルアクリレートあるいはメタクリレートが最も好ましい。

この共重合率は0.5モル%以上が望ましいが、本発明の実施にあつて、スルホン基含有化合物の共重合率に応じた選択が望ましい。

本発明において、もう一つ重要なことはAN系重合体の重合方法としてジメチルスルホキシドを溶剤とする溶液重合を適用することである。ここでジメチルスルホキシドは他の有機溶剤、例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等と比べて連鎖移動作用が小さいため多量のスルホン基含有化合物を共重合させる本発明では特に有効である。

また重合方法は本発明のAN系重合体が多量のスルホン基含有化合物を含み、かつ親水性が強いという特異面から溶液重合方法に限定されるほか、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾニトリル、過酸化物、酸化還元触媒を使用する等

(6)

の公知の溶液重合方法すべてがここに適用される。就中低重合度重合体の生成を抑える上で単量体の仕込み濃度を20重量%以上、あるいは成型に供する重合体溶液粘度を200ポイズ/45℃以上とするのが好ましい。

本発明におけるAN系重合体は上記したようにANおよびスルホン基含有化合物を主たる成分とするが、イオン交換樹脂としての特性を損なわない範囲に際つて、他のビニル単量体を少量共重合させることができるのは勿論である。

また該重合体は通常の方法で任意の形状に成型されるが、特に繊維状に成型できるので表面積が大きくなり、イオン交換能が高められる点で有利である。このときの凝固成型は凝固速度の大きい有機溶剤-水系、特にジメチルスルホキシド-水系凝固浴に吐出するのが一般的である。

以上述べたように本発明はAN系重合体の新規用途であるイオン交換樹脂について、共重合組成およびその重合方法を特定したところ、その特徴があり、本発明によれば従来のイオン交換樹脂に

(7)

第1表

| No. | SPA共重合率 (モル%) | モノマー仕込み濃度 (%) | 重合率 (%) | 粘度 (ポイズ/45℃) |
|-----|------------------|------------------|------------|-----------------|
| 1. | 1.0 | 23 | 91.8 | 521 |
| 2. | 2.0 | 23 | 91.6 | 483 |
| 3. | 3.0 | 23 | 91.4 | 460 |
| 4. | 4.0 | 23 | 91.3 | 432 |

これらの重合体溶液を25℃の1.5% DMSO水溶液中に吐出し、90℃の水中で4倍に延伸し、十分水洗した各5デニールの繊維A、B、C、Dとして次の吸着実験に供した。

繊維A〜D各1gを200ppm Fe⁺⁺⁺水溶液1ℓ中に室温で浸漬した。60秒間よく攪拌した後、繊維を取り出し、溶液のFe⁺⁺⁺量を測定してその繊維のFe⁺⁺⁺吸着量を求めた。

また従来から市販されているスルホン酸型イオン交換樹脂、Amberlite IR-120B(オルガノ社製)を用いて、同様の実験を行なった。

この結果を第2表に示す。

(8)

第2表

| イオン交換体 | SPA共重合率 (モル%) | Fe ⁺⁺⁺ 吸着量 (mg/g) | 備考 |
|-------------------|------------------|---------------------------------|------|
| A | 1.0 | 2.1 | 本発明品 |
| B | 2.0 | 6.3 | |
| C | 3.0 | 11.2 | |
| D | 4.0 | 20.3 | |
| Amberlite IR-120B | — | 19.3 | 本発明品 |

この結果から明らかなように本発明品であるイオン交換体は本来吸着性能が大きいこと、加えて繊維状としたため、表面積が大きいことから実質的にイオン交換樹脂の網に修れたイオン吸着能を有していることがわかる。

実施例2

AN 92モル%、ナトリウムスルホプロピルアクリルアミド6モル%、グリシジルメタクリレート2モル%の仕込み組成比で、DMSO中の溶液重合を行なった。重合開始剤としてはアソビスジメチルバレロニトリル0.004モル/lを用い、ドデシ

ルメルカプタンで粘度の調節を行なつた。得られた重合体溶液の重合率は91.2%、粘度は521ポイズ/45℃であつた。

この重合体溶液を1.0% DMSO水溶液中に吐出し、85℃の熱水中で3倍に延伸した。

この5デニールの繊維を水洗後油剤処理して、150℃で乾燥した。この繊維を用いて実施例1と同様な方法で PO^{++} の吸着試験を行なつたところ、25.3mg/gと良好なイオン交換性を示すことがわかつた。

比較実施例1

本実施例1で使したSPAの代わりにスルホン基含有化合物を種々変更し、スルホン基含有化合物仕込み共重合率5モル%、全単量体仕込み濃度23%としたほか、実施例1と同様の方法でDMSO中溶液重合を行なつた。この結果を第3表に示す。

この結果から明らかなように本発明に係るスルホプロピルアクリルアミドを使用した重合体溶液は実施例1の方法によつて紡糸できたが、それ以

て重合した。

得られた重合体溶液はいずれも溶液粘度3.0ポイズ/45℃以下で紡糸原液として適しなかつた。

以上の結果から、DMSO中で本発明のスルホン基含有モノマーを使用することによつて初めて、良好な紡糸原液が得られることがわかる。

特許出願人 東レ株式会社

代理人 篠田 巖

外のスルホン基含有化合物を使用すると、紡糸可能な重合体溶液が得られなかつた。特にp-スチレンスルホン酸ソーダ、ビニルスルホン酸はDMSOに対する溶解度が低いため、白濁し溶液重合できなかつた。

第3表

| スルホン基含有化合物 | 重合体溶液粘度 (ポイズ/45℃) |
|----------------|----------------------|
| スルホプロピルアクリルアミド | 392 |
| アリルスルホン酸ソーダ | 62 |
| メタリルスルホン酸ソーダ | 25 |
| p-スチレンスルホン酸ソーダ | 20 |
| p-スチレンスルホン酸ソーダ | — |
| ビニルスルホン酸 | — |

比較実施例2

ANとスルホプロピルアクリルアミド(仕込時の共重合率5モル%)も溶液重合するに当り、溶剤としてジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、重合開始剤としてアソビスジメチルパレロニトリル0.005モル/kgを使用し、50℃で24

02

6. 前記以外の発明者

| | | |
|-----|-----------------------------------|------|
| 住 所 | エヒメケンイロダンマサキチロウツノイ 愛媛県伊予郡松前町筒井 | 1415 |
| 氏 名 | ミナ クチ ビデ ハル 水 口 秀 治 | |
| | エヒメケンイロダンマサキチロウツノイ 愛媛県伊予郡松前町筒井 | 1455 |
| | フジ イ シン 藤 井 滋 | |